

EP04/51665



REC'D 09 NOV 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 34 897.2

Anmeldetag: 29. Juli 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Anmelder/Inhaber: Universität zu Köln, 50937 Köln/DE

Bezeichnung: Mikroemulsionen und deren Verwendung
als Kraftstoff

IPC: C 10 L, C 10 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionen, die eine charakteristische Nanostruktur von alternierenden kontinuierlichen hydrophilen und hydrophoben Domänen aufweisen. Derartige Mikroemulsionen dienen als Kraftstoffe, die eine Verbrennung bislang unerreichter Schadstoffarmut und Effizienz erlauben.

15

Stand der Technik

Die Verbrennung von fossilen, rohölbasierten Kraftstoffen stellt in vielfacher Hinsicht Probleme dar. Der Weltölverbrauch liegt derzeit bei ca. 3,5 Mrd. t, wobei ca. 90% für die Nutzung als Kraft- und Heizstoffe entfallen. Autotreibstoffe, Kraftwerksbrennstoffe, Schiffstreibstoffe und Flugzeugtreibstoffe stellen hierbei den größten Anteil.

Die weltweiten Ölvorräte würden jedoch bei einem gleich bleibenden Verbrauch nur noch ca. 50 - 100 Jahre ausreichen, so dass es einen sehr großen Bedarf an effizienteren Verbrennungsverfahren besteht.

Effizientere Verbrennungsverfahren sind auch erforderlich, um den Ausstoß an CO₂ als Verbrennungsprodukt zu senken. In der Erdatmosphäre reflektiert CO₂ die nachts von der Erdoberfläche emittierende Wärmestrahlung. Der hohe Ausstoß an CO₂ gilt daher als Hauptursache des Treibhauseffekts.

Ein weiteres Problem bei der Verbrennung von herkömmlichen Treibstoffen ist die Emission von Schadstoffen, welche auch durch neuartige Einspritz- und Verbrennungstechniken sowie Kraftstoffzusätze nicht vollständig eliminiert werden kann.

5

Gerade im motorisierten Straßenverkehr bereitet die Luftbelastung durch Schadstoffe wie Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Russpartikel (PM) große Probleme. Diese Probleme können durch moderne Abgasnachbehandlungstechniken wie Autoabgaskatalysatoren nur teilweise gelöst werden. So kann Diesel zwar effizienter als andere Kraftstoffe verbrannt werden, führt dabei aber zu erheblicher Russpartikelbildung. Technisch bedingt wird bei Dieselfahrzeugen derzeit keine Abgasnachbehandlung zur Entfernung von NO_x eingesetzt.

15

Auch die Belastung der Atmosphäre mit Schadstoffen durch den Flugverkehr ist ein bisher ungelöstes Problem.

Zur effizienteren Nutzung fossiler Energiequellen wird an der Entwicklung verbesserter Verbrennungstechniken wie z.B. der Verbesserung der Kraftstoffeinspritzung in Verbrennungsmotoren gearbeitet. Verbesserte Verbrennungsverfahren haben jedoch häufig schlechteres Schadstoffemissionsverhalten zur Folge.

Aufgrund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten wird die Effizienz von Verbrennungskraftmaschinen durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur gesteigert. Eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur führt jedoch oftmals zu erhöhtem Schadstoffausstoß, insbesondere von NO_x .

30

Eine Möglichkeit zur gleichzeitigen Verbesserung der Verbrennungseffizienz und des Schadstoffemissionsverhaltens ist die Verwendung von speziellen Kraftstoffen, insbesondere Kraftstoffe, die aus einer Mischung einer wässrigen und einer nicht-wässrigen Phase bestehen, also beispielsweise Wasser in

35

Öl (W/O) Emulsionen. Solche Kraftstoffe erlauben einen effizienten Verbrennungsprozess trotz vergleichsweise niedriger Verbrennungstemperaturen.

- 5 Ein Kernpunkt der Verwendung dieser besonderen Kraftstoffe ist die positive Wirkung der Wasserzugabe auf die Verbrennung durch den Dampfmaschinen effekt des verdampfenden Wassers. Hiermit ist gemeint, dass Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt wird und dabei zusätzlich zu den
- 10 Verbrennungsgasen den Kolben treibt. Durch die Verdampfung des Wassers wird aufgrund der Verdampfungsenthalpie die Temperatur im Verbrennungsraum verringert, wodurch eine Reduzierung der Schadstoffe NO_x und CO, HC und PM in den Abgasen erreicht wird.
- 15 Stand der Technik sind Formulierungen von kinetisch stabilisierten Emulsionen. Stand der Technik sind ebenfalls thermodynamisch stabile Mikroemulsionen. Bei diesen handelt es sich um nicht optimale Mikroemulsionen (W/O) aus im Treibstoff vorliegenden, wassergeschwollenen Mizellen. Es handelt sich
- 20 also um Mikroemulsionen mit genau einer kontinuierlichen Phase.

Im folgenden wird der Stand der Technik detailliert beschrieben:

25

- US 4.744.796 beschreibt Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen mit Diesel, Benzin, Heizöl und Kerosin als Ölkomponente, welche bei hoher Salztoleranz über einen breiten Temperaturbereich maximal von -10°C bis $+70^\circ\text{C}$ stabil einphasig und klar sind.
- 30 Der Anteil der wässrigen Komponente aus Wasser oder Methanol beträgt 3 bis 40%. Als Cotensid wird tert.-Butylalkohol (TBA, 1 - 30%) zu einem oder mehreren kationischen, anionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden (2 - 20%) hinzugefügt. Als amphotere Tenside werden Betaine mit verschiedenen C-
- 35 Kettenlängen (11 -17) und als nichtionische Tenside

ethoxylierte Alkohole (CiEj), Alkylphenole und Carboxylate eingesetzt. Quaternäre Ammoniumsalze werden als kationische und Fettsäuren als anionische Tenside verwendet. Bei diesen Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen handelt es sich um für diesen Zweck nicht optimale, nicht bikontinuierliche O/W-Mikroemulsionen.

US 4.158.551 beschreibt eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden, um bei der Verbrennung umweltschädliche Abgase zu minimieren. Die Mischung beinhaltet bis zu 22% Wasser und wird durch 1 - 3.5% Tenside stabilisiert. Es handelt sich dabei um ethoxylierte Alkylphenole. Die Emulsionen sind sämtlich thermodynamisch instabil.

US 6.302.929 beschreibt wasserreiche Treibstoffe, welche im Gegensatz zu den meisten anderen bekannten Emulsionen auf zweiphasigen wasserkontinuierlichen (O/W) - Emulsionssystemen beruhen. Diese Treibstoffe bieten gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen den Vorteil, dass sie außerhalb der Verbrennungskammer nicht entzündlich sind. In den beschriebenen Mischungen können 20 - 80% Wasser emulgiert werden. Im Weiteren enthalten die Emulsionen 2 - 20% Alkohole, kleine Mengen (0.3 - 1%) nichtionischer Tenside (CiEj, Alkylglucoside, Igepal CO-630), sowie geringfügige Anteile Polyorganosiloxane. Bei der Kraftstoffkomponente handelt es sich um Benzin, Kerosin, Diesel, synthetische und biologische Treibstoffe, welche effektiver als die reinen Kohlenwasserstoffe verbrannt werden können. Der hohe Wasseranteil senkt die Verbrennungstemperatur so stark ab, dass die Emission von Schadstoffen reduziert wird (CO: -50%). Die beschriebene Präparation der Mischungen ist jedoch schwierig durchzuführen. In der Praxis müssen die Motoren für zweiphasige Gemische stärker modifiziert werden, als für einphasige Kraftstoffe beziehungsweise einphasige Emulsionen.

EP 0475620 beschreibt temperaturunempfindliche Diesel-, Benzin- und Kerosin-Mikroemulsionen und deren schadstoffarme Verbrennung. Dabei beinhalten die Mischungen bis zu 30% Wasser, wobei dieses teilweise oder ganz durch Methanol, Ethanol oder Propanol ersetzt werden kann. Neben einer Vielzahl von Additiven (beispielsweise Ammoniumnitrite, -nitrate, und -halogenate sowie Halogensäuren und organische Stoffe) zur Verbesserung der Verbrennungsparameter wird eine umfangreiche Auswahl an Emulgatorsystemen beschrieben, welche als Kombinationen aus mindestens zwei verschiedenen Tensiden eingesetzt werden. So werden neben zahlreichen ionischen Tensiden (C-Ketten mit und ohne Verzweigung/Ring; C = 8 - 30) mit verschiedenen Kopfgruppen auch eine Reihe von nichtionischen Tensiden (beispielsweise CiEj, Igepal, ethoxylierte Alkylphenole) verwendet. Dabei wird anstatt nach ionischen bzw. nichtionischen, nach hydrophilen bzw. lipophilen Tensiden unterschieden. Daneben wird ein breites Spektrum an Cotensiden (mittelkettige Alkohole, Glycolether und Ether) eingesetzt. Hierbei wird jedoch nicht die Ausnutzung der günstigen Eigenschaften idealer, bikontinuierlicher und leitfähiger Mikroemulsionen beschrieben. Einphasige Mikroemulsionen mit 2% Tensid sind optisch trüb, daher kann vermutet werden, dass die optisch klaren Mikroemulsionen 10-20% Tensid enthalten müssen. Die optisch klaren Mischungen mit einem niedrigen Wasser/Tensid-Verhältnis sind für die wirtschaftliche Anwendung nicht ausreichend effizient.

US 5.669.938 beschreibt einphasige W/O - Emulsionen aus Diesel und 1 - 40% Wasser und Tensid zur Schadstoffreduzierung (CO, NOx, HC, PM). Besonderes Kennzeichen ist die Verwendung organischer Alkylnitrate. Als Alkylreste dienen lineare Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 5 bis 10 Atomen sowie verzweigte Kohlenwasserstoffe.

US 4.451.265 beschreibt einphasige, klare Kraftstoff/Wasser-Mikroemulsionen, welche hohe Stabilitäten bei tiefen Temperaturen aufweisen. Bei der nicht aufgeklärten

- 5 Mikrostruktur wird die Existenz von W/O - Mizellen vermutet. Die Mischungen bestehen aus Diesel (34 - 99%), Wasser (0.1 - 6%), Alkohol (0.5 - 42%) und einem Tensidsystem (0.5 - 58%). Als Alkohole, die den weitaus größeren Anteil der wässrigen Phase stellen, werden vor allem Ethanol, aber auch Methanol
- 10 und Propanol verwendet. Der Wasseranteil in der Emulsion ist auf maximal 6% beschränkt. Beschrieben werden Mikroemulsionen mit technischen Tensiden, welche einen hydrophilen N,N-Dimethylethanolamin - Kopf und einen hydrophoben Fettsäurerest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 9 bis 22 Atomen besitzen.
- 15 Dabei haben Fettsäuren der Sojabohnen besondere Bedeutung.

US 4.451.267 beschreibt Mikroemulsionskraftstoffe aus pflanzlichen Ölen. Als pflanzliche Öle werden vor allem Sojaöl, aber auch viele andere Öle, beispielsweise Rapsöl

- 20 verwendet. Die wässrige Komponente der wasserarmen Mikroemulsionen besteht zum großen Teil aus Methanol, Ethanol oder Propanol. Als Tenside werden mit langkettigen Fettsäuren trialkylierte Amine verwendet, welche durch große Mengen an Butanol als Cotensid (ca. 20%) ergänzt werden. Auch hier
- 25 werden als Mikrostrukturierung W/O - Mizellen beschrieben.

US 4.002.435 beschreibt W/O-Emulsionen mit Benzin, welche über einen weiten Temperaturbereich stabil einphasig sind und auf großen Alkoholanteilen (0.1 - 20%) basieren. Als Alkohole

- 30 werden Methanol, Ethanol und Isopropanol eingesetzt. Die Emulsionen beinhalten nur wenig Wasser (0.1 - 10%) und als Besonderheit eine Mischung aus organischen Oleat-, Linolat- und Stearatsalzen, Ölsäure sowie phenolierten und ethoxylierten Fettalkoholen. Die beschriebenen
- 35 Kraftstoffemulsionen zeichnen sich durch günstiges

Verbrennungsverhalten aus. Die Emulsionen haben jedoch einen hohen Alkoholanteil.

US 4.599.088 beschreibt Emulsionskraftstoffe aus 2 - 10%
 5 Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Isopropanol. Die Formulierungen enthalten jedoch nur 0.1 - 0.5% Wasser. Die Mischungen beinhalten ausschließlich nichtionische Alkylphenole und CiEj-Tenside, wobei $i = 9 - 24$ und $j = 6 - 10$ beträgt. Bei den Mischungen handelt es sich um
 10 einphasige Mikroemulsion des Typs W/O mit Mizellen. Größere Zugaben von Wasser führen zu einer Wasserexzessphase im Kraftstofftank.

US 5.104.418 beschreibt Mikroemulsionssysteme aus Wasser,
 15 Diesel, Glycolipid (Tensid) und aliphatischen Alkoholen (Cotensid). Die Mikroemulsionen sind zwischen 0°C und 80°C stabil einphasig. Die Beschreibung umfasst Glycolipide der Form A-X-R, wobei die hydrophilen Tensidköpfe Glucose, mono-, di-, tri- und tetra- Saccharide sein können. Als hydrophobe
 20 Reste R werden gesättigte, ein- und mehrfach ungesättigte, lineare und verzweigte Kohlenwasserstoffketten der Kohlenstoffkettenlänge von 10 bis 24 Atomen genannt, die über die funktionellen Gruppen X = Ether, Ester, Acetat und Hemiacetat an den Tensidkopf gebunden sind. Auch hier sind bei
 25 großen Dieselanteilen (60 - 90%) die Wasseranteile mit 1 - 10% sehr klein. Der Cotensidanteil (Butanol, Pentanol, Hexanol) ist dagegen mit 6,3 - 21% sehr groß. Die Mikroemulsionen sind, bezogen auf den Einsatz von Glycolipiden mit 1.7 - 9%, sehr effizient.

30

US 5.259.851 beschreibt ähnliche Wasser - Treibstoff - Glycolipid - Cotensid - Mikroemulsionen mit den gleichen Glycolipiden und ähnlichen Mischungsverhältnissen. Hier werden jedoch andere Cotenside, aliphatische Dirole eingesetzt. Neben

Diesel werden auch Benzin, Heizöl, Kerosin und andere Öle eingesetzt.

US 4.465.494 beschreibt Mikroemulsionen aus Wasser,
5 Treibstoff, Tensid und Additiv, welche zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$ stabil einphasig sind. Diese Mischungen beinhalten neben 1 - 27% Alkohol (Methanol, Ethanol, Isobutanol und Ethyl-2-Hexanol) nur 1 - 10% Wasser. Als Tenside werden Benzylamine sowie phenoxyalkylierte Amine verschiedener C-Kettenlängen
10 eingesetzt. Die Mikroemulsionen sind mit einem Tensidanteil von 1 - 10% effizient. Neben einem Verfahren zur Herstellung der Mikroemulsionen wird des Weiteren die Reduzierung der Emissionen bei der Verbrennung beschrieben. Dabei wird der Ausstoß von CO um 80% und von NOx um 75% gegenüber
15 herkömmlichen Treibstoffen gesenkt.

US 6,017,368 beschreibt Mikroemulsionen, welche Wasser, Treibstoff, anionische und nichtionische Tenside, ungesättigte Fettsäuren, aliphatische Alkohole sowie Ethanol bzw. Methanol
20 enthalten. Es handelt sich um Wasser-in-Öl-Mizellen mit einem geringen Wasseranteil von 1 bis 10%. Diese Mikroemulsionen sind über einen weiten Temperaturbereich stabil, weisen eine niedrige Viskosität auf und senken bei der Verbrennung den Schadstoffausstoß. Als Kraftstoffe werden neben Diesel Benzin
25 und Heizöl eingesetzt. Der Anteil wasserlöslicher Alkohole ist mit 6 bis 14% größer als der Wasseranteil. Die wasserunlöslichen Alkohole (1 bis 10%) besitzen eine Kohlenstoffkettenlänge von 5 bis 9 Atomen. Die verwendeten anionischen Tenside (2 bis 10%) basieren auf ungesättigten
30 Fettsäuren, beispielsweise aus Sojaöl. Als nichtionische Tenside (1 bis 5%) werden ausschließlich nicht-ethoxilierte eingesetzt, beispielsweise das Tensid 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol.

Der Wasseranteil in den bisher bekannten Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen ist klein. Er beträgt oft nicht mehr als 5 bis 20%, seltener bis zu 40%. Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen mit größeren Wasseranteilen sind nur in sehr wenigen

5 Beschreibungen zu finden, dann jedoch mit unökonomisch hohen Emulgatoranteilen. Ferner beinhalten viele Formulierungen große Anteile (bis zu 20%) an Alkoholen (Methanol, Ethanol sowie teilweise auch längerkettige Alkohole).

10 Nachteile der beschriebenen Emulsionen und Verfahren sind die geringe Emulsionsstabilität, der hohe, kostenträchtige Emulgatoranteil oder nicht genügende systematische Kenntnisse über Phasenverhalten sowie Mechanismen bei der Verbrennung. Diese sind jedoch Voraussetzung, um eine optimale Formulierung
15 für eine optimale Verbrennung zu konstruieren.

Herkömmliche Wasser/Kraftstoff-Mischungen weisen als Mikrostrukturierung Wasser-in-Öl-Mizellen auf und stellen keine optimalen, bikontinuierlichen Mikroemulsionen dar. Oft
20 besteht dadurch bedingt das Problem, dass nur wenig Wasser emulgiert werden kann. Oft fehlt zur Verbrennungsoptimierung die Technik, den Wasseranteil der Mischung frei einzustellen.

Bei einigen herkömmlichen Wasser/Kraftstoff-Mischungen handelt
25 es sich nicht um Wasser/Kraftstoff-Emulsionen mit Alkohol- sondern nur um Alkohol/Kraftstoff-Emulsionen mit kleinen Wasserzusätzen. Durch die hohe Fugazität des Ethanolts entsteht das zusätzliche Problem, dass Ethanol, aber auch andere leicht flüchtigere Substanzen vermehrt aus der Mischung in die
30 Gasphase getrieben werden.

Beschreibung der Erfindung

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, thermodynamisch stabile, einphasige

- 5 Mischungen aus einer wässrigen Komponente, einer Ölkomponente und einer Emulgatorkomponente zu schaffen, bei denen das Öl zu Wasser-plus-Öl-Volumenverhältnis innerhalb eines großen Bereiches frei einstellbar ist. Der Wasseranteil soll also in einem großen Bereich frei wählbar sein.

10

Die Mischungen sollen mit geringem Emulgator(Tensid-)einsatz über einen weiten Temperaturbereich, mindestens aber von ca. -30°C bis +70°C stabil sein. Die Mischungen sollen beliebige Additive enthalten können. Als Öle sollen Diesel, Biodiesel, 15 Benzin, Super, Kerosin und Heizöl oder Gemische hiervon eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung optimierter und sauberer Kraftstoffe, welche in Bezug auf den zur

- 20 Verfügung gestellten Kohlenwasserstoffanteil möglichst effizient und vollständig mit Luft verbrannt werden können. Die Emissionen von NO_x, CO, HC und PM sollen so weit wie möglich unterbunden und der Verbrauch an Kraftstoff verringert werden.

25

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Kraftstoff bikontinuierliche, optimale Mikroemulsionen zum Einsatz kommen, und dass für jedes Öl angepasste Emulgatorsysteme, bestehend aus nichtionischen Tensiden, 30 ionischen Tensiden und Cotensiden (längerkettige Alkohole, amphiphile Block-Copolymere etc.), der Mischung hinzugefügt werden.

Es handelt sich erfindungsgemäß um thermodynamisch stabile, einphasige Mikroemulsionen, welche aus Wasser, technischen Ölen sowie technischen Emulgatormischungen bestehen.

- 5 In den folgenden Ausführungen wird streng zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen unterschieden. Emulsionen stellen flüssige Dispersionen von Wasser in Öl dar, die durch die Gegenwart eines Emulgators stabilisiert werden. Der Herstellungsprozess ist charakterisiert durch extrem starke Scherung und eine
- 10 Grenzflächenspannung im Bereich von 1-10 mN/m. Mikroemulsionen bilden sich spontan aus den Komponenten unter leichtem Rühren und stellen nanostrukturierte Mischungen dar, in denen der Wasser-Öl Kontakt optimal abgeschirmt ist, mit Grenzflächenspannungen im Bereich von 10^{-4} - 10^{-1} mN/m.

- 15 Als Öle werden Diesel, Biodiesel, Benzin, Super, Kerosin und/oder Heizöl mit Wasser gemischt. Die eingesetzten Tenside bieten neben ihrer Effizienz, also ihren geringen Massenanteilen, den Vorteil, ohne zusätzliche
- 20 Schadstoffemissionen zu verbrennen.

- Optional werden dem Wasser im Öl nicht lösliche Komponenten, wie Salze, Glycerin, Methanol und andere Cosolventien hinzugefügt, die zur Verbesserung der Verbrennung dienen.

- 25 Für das jeweilige Öl wird erfindungsgemäß der günstigste Wassergehalt eingestellt, um die Öle als Mikroemulsionen optimal in Bezug auf Schadstoffausstoß sowie Energieausbeute zu verbrennen. Bei minimalem Tensideinsatz werden optimale,
- 30 bikontinuierliche und leitfähige Mikroemulsionen für jedes Wasser-Öl-Verhältnis formuliert. Die Zusammensetzung der Mikroemulsion wird so gewählt, dass sie zwischen -30°C und $+70^{\circ}\text{C}$ stabil einphasig bleibt. Die Formulierung von Treibstoff-Mikroemulsionen umfasst folgende Schritte.

1. Herstellung einer Mikroemulsion aus Wasser -
konventioneller Treibstoff - nichtionisches Tensid (C_iE_j)
bei $\phi = 0.5$ mit reinen Tensiden oder geeignete technische
Tensidmischungen.

5

2. Zugabe von Additiven und Optimierung der Effizienz durch
Efficiency Booster.

10

3. Einstellung der Temperaturinvarianz der einphasigen
Mikroemulsion durch Mischung aus technischen ionischen
und nichtionischen Tensiden.

4. Einstellung des optimalen Wasser-Öl-Verhältnisses
zwischen $\phi = 0.04 - 0.96$.

15

Die Reihenfolge der Formulierungsschritte kann dabei verändert
werden und optional auch iterativ erfolgen.

20

Die Bikontinuität der Mikroemulsionen zeigt sich in der hohen
elektrischen Leitfähigkeit der ölreichen Mikroemulsionen, in
der Elektronenmikroskopie, in Neutronenstreuexperimenten sowie
durch NMR-Selbstdiffusionsmessungen.

25

Zur weiteren Verdeutlichung der erfindungsgemäßen
bikontinuierlichen Schwammstruktur dient die einzige Zeichnung
dieser Anmeldung.

30

Hierbei zeigt die Figur eine
Gefrierbruchelektronenmikroskopaufnahme einer
bikontinuierlichen Mikroemulsion aus gleichen Mengen Wasser
und n-Oktan. Der Tensidgehalt ($C_{12}E_5$) ist 5%. Die Figur
verdeutlicht die 3-dimensional zusammenhängende Form des
Tensidfilms der Wasser und Öl auf mikroskopischer Ebene
trennt.

35

Optimale Mikroemulsionen sind dadurch charakterisiert, dass sich bei weiterer Zugabe von Wasser oder Öl, diese als Exzessphase ausscheiden. Optimale Mikroemulsionen sind somit maximal mit Wasser und Öl geschwollen, und ihr Tensidgehalt kann nicht weiter reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen beinhalten Wasser, Kohlenwasserstoffmischungen, Emulgatormischungen und optional Cotenside, Additive sowie Zusätze wie beispielsweise Antikorrosiva oder Konservierungsstoffe.

Die Emulgatormischungen basieren optional auf nachwachsenden Rohstoffen. Sie bestehen aus nichtionischen und ionischen Tensiden sind für jedes Öl so abgestimmt, dass temperaturinvariante Einphasengebiete zwischen - 30°C und +70°C vorliegen.

Zum Einsatz ionischer Tenside ist ein gewisser Salzgehalt im Wasser nützlich. Hier kommen verbrennbare anorganische Salze wie zum Beispiel Ammoniumcarbonate und Ammoniumnitrate zum Einsatz, die gleichzeitig den Schadstoffausstoß senken. Die Tieftemperaturstabilität wird mit Glycerin, Ethanol und/oder weiteren Additiven erreicht. Vorteilhaft ist der Zusatz von kurzkettigen Alkoholen (Methanol, Ethanol, Propanol) in Kraftstoffmikroemulsionen, da sich der Alkohol durch seine Grenzflächenaktivität in der internen Grenzfläche zwischen den Wasser- und Treibstoffdomänen anreichert. Dadurch verringert sich zum einen der Dampfdruck des Alkohols, zum anderen verursacht der in der Grenzfläche vorliegende Alkohol seinerseits keine Erhöhung des Dampfdrucks flüchtiger Komponenten wie beispielsweise Benzol und andere Aromaten.

Die so erhaltenen Mischungen werden erfindungsgemäß in Bezug auf den Emulgatoranteil soweit optimiert, dass Wasser und herkömmliche Treibstoffe mit einem Emulgator thermodynamisch stabil vermischt werden. Die Tenside zeichnen sich dadurch aus, dass sie vollständig und rückstandsfrei verbrennbar sind.

Erfindungsgemäß sind in den Mikroemulsionen kontinuierliche Wasser- und Ölbereiche durch einen amphiphilen Film, bestehend aus dem Emulgatorgemisch, getrennt. Eine hervorzuhebende
5 Eigenschaft dieser bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsionstreibstoffe ist ihre gute elektrische Leitfähigkeit. Die Messung selbiger stellt somit eine einfache Methode zum Nachweis der Bikontinuierlichkeit dar. Die elektrische Leitfähigkeit eröffnet neue Zünd- und
10 Dispersionsmöglichkeiten durch Anlegen von hohen Spannungen und entsprechend resultierender hoher Stromdichte.

Die erfindungsgemäßen optimalen Mikroemulsionen zeichnen sich durch ihre spezielle Emulgatormischungen (siehe unten) und die
15 dadurch erreichte Solubilisierungseffizienz aus. So können herkömmliche Treibstoffe und Wasser mit einem Emulgatoranteil von deutlich weniger als 5% thermodynamisch stabil vermischt werden.

20 Diese hohe Effizienz führt auf mikroskopischer Ebene zur Ausbildung einer einheitlichen Mikrostruktur von Wasser- und Treibstoffdomänen in der Größenordnung von 100 nm, die die Einstellung optimaler Verbrennungsverhältnisse erlaubt. Durch die starke Lichtstreuung wirken die neuartigen
25 Mikroemulsionstreibstoffe, wie Emulsionen, optisch trüb. Es handelt sich dennoch um einphasige, thermodynamisch stabile Mikroemulsionen.

Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft, dass die
30 bikontinuierliche Mikrostrukturierung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe mit dem Auftreten von sehr niedrigen Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und herkömmlichen Treibstoff in der Größenordnung von 10^{-4} mNm^{-1} korreliert. Dadurch wird der Mikroemulsionstreibstoff beim Einspritzen in
35 die Verbrennungskammer deutlich besser als herkömmliche

Kraftstoff/Wasser-Mischungen verteilt, so dass die Kohlenwasserstoffe vollständiger verbrannt werden. Daraus folgt eine deutliche Effizienzsteigerung der Verbrennung sowie eine Herabsetzung der Schadstoffemissionen (vor allem von PM und HC, aber auch von CO).

Eine weitere Emissionsminimierung und Verbesserung der Energieausbeute wird durch die Überführung des in der Mikroemulsion solubilisierten Wassers aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand verursacht, wodurch der Kolben einer Verbrennungskraftmaschine zusätzlich zu den Verbrennungsgasen vorangetrieben wird ("Dampfmaschineneneffekt").

Gleichzeitig wird, aufgrund der zu leistenden Verdampfungsenthalpie, Reaktionswärme abgeführt und somit die Temperatur im Verbrennungsraum verringert. Dadurch wird eine erhebliche Reduzierung der Schadstoffe in den Abgasen (hauptsächlich NO_x und CO, aber auch HC und PM) erreicht.

Insgesamt gesehen wird also der Gesamtwirkungsgrad der Verbrennungskraftmaschine durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe trotz Absenkung der Verbrennungstemperatur nicht wesentlich herabgesetzt.

Zur Eliminierung bzw. Verringerung von Schadstoffemissionen können den optimalen, bikontinuierlichen Mikroemulsionen zusätzlich sowohl anorganische als auch organische Additive zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe bestehen aus der wässrigen, der hydrophoben und der amphiphilen Pseudokomponente. Dabei kann die wässrige Komponente überwiegend aus Wasser bestehen. Diesem können, sofern erforderlich, Additive wie geringe Mengen Salz, Glycerin und andere wasserlösliche Substanzen, zugesetzt werden. Auf den

Einsatz von TBA sowie kurzkettige Alkohole (Methanol und Ethanol) kann verzichtet werden.

Die Kraftstoff/Wasser - Qualität hinsichtlich Oktanzahl,
5 Unterdrückung ungewünschter Strukturen (lamellare Phase),
Winterfestigkeit sowie günstigen Verbrennungseigenschaften
kann durch Zugabe von Ethanol und Methanol den verschiedenen
Anforderungen angepasst werden. Dabei bieten die
erfindungsgemäßen Mikroemulsionen gegenüber herkömmlichen
10 Produkten erhebliche Vorteile.

Erfindungsgemäß haben die Mikroemulsionen ein Öl zu Wasser-
plus-Öl-Volumenverhältnis ϕ von $\phi = 0.04$ bis $\phi = 0.96$ und
besitzen eine bikontinuierliche Mikrostruktur. Die
15 thermodynamische Stabilität wird durch einen geeigneten
Emulgator erreicht. Für jedes Öl existieren geeignete,
technische Tensidmischungen aus nichtionischen und ionischen
Tensiden, um mit diesen temperaturinvariante Einphasengebiete
zwischen -30°C und $+70^{\circ}\text{C}$ zu erhalten. Dabei wird die
20 Ausbildung störender anisotroper und hochviskoser Strukturen
unterbunden.

Die so erhaltenen Mischungen sind erfindungsgemäß in Bezug auf
den Emulgatoranteil optimiert. Als Cotenside können
25 längerkettige aliphatische Alkohole (z.B. 1-Oktanol) und
Block-Copolymere zur Effizienzsteigerung verwendet werden.
Auch die verwendeten Co-Tenside sind dabei vollständig
rückstandsfrei verbrennbar und verursachen bei der Verbrennung
keine zusätzlichen Schadstoffemissionen.

30 Die erfindungsgemäßen Emulgatormischungen bestehen aus
preiswerten, meist aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbaren
Tensiden. Alternativ wird auch eine Kombination von
Zuckertensiden mit einem längerkettigen Alkohol verwendet.

Für jedes erfindungsgemäße Kraftstoff/Wasser-Gemisch existiert ein spezifisches optimales Öl - Wasser - Verhältnis, welches erstens die geringsten Schadstoffemissionen bei der Verbrennung liefert, und welches zweitens am effizientesten zu
 5 verbrennen ist. Erfindungsgemäß kann durch die besondere Charakteristik der Mikroemulsionen das Verhältnis der wässrigen zur hydrophoben Komponente in einem weiten Bereich frei eingestellt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Treibstoffe aus bikontinuierlichen Mikroemulsionen weisen gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen folgende Vorteile auf:

- Die Verbrennungstemperatur kann abgesenkt werden.
- 15 • Die Kohlenwasserstoffe können vollständiger verbrannt werden.
- Die Nutzung der Verbrennungswärme zur Verdampfung des Wassers erlaubt eine effiziente Ausnutzung des Energieinhaltes der Kohlenwasserstoffe auch bei niedrigen
 20 Verbrennungstemperaturen.
- Durch die verringerte Verbrennungstemperatur können die Emissionen von Schadstoffen(CO; NOx, HC, PM) erheblich gesenkt werden.
- Die Klopfneigung in Ottomotoren kann verringert werden.
 25 Dadurch kann der Einsatz von Antiklopfmitteln, wie beispielsweise Aromaten oder MTBE, reduziert werden.

Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Kraftstoff/Wasser-Mischungen weisen die erfindungsgemäßen
 30 Treibstoffe aus bikontinuierlichen Mikroemulsionen folgende Vorteile auf:

- Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe basieren auf optimalen Mikroemulsionen mit bikontinuierlicher

Mikrostrukturierung, welche durch minimale Tensidmengen charakterisiert sind, niedrige Öl-Wasser-Grenzflächenspannungen sowie monodisperse Strukturgrößen besitzen und elektrisch leitfähig sind.

- 5 • Durch die effizientere Verbrennung bikontinuierlicher Mikroemulsionen können Rohstoffe gespart werden.
- Der Anteil an Wasser oder wässriger Komponente ist frei wählbar. Damit kann der Wassergehalt auf optimale Verbrennungsbedingungen eingestellt werden.
- 10 • Die optimalen Mikroemulsionen benötigen nur kleine Mengen an Emulgatoren (<5%) und sind damit kostengünstig.
- Die Kombination von Emulgatoren ermöglicht temperaturunempfindliche, einphasige Mikroemulsionen zu formulieren (beispielsweise mit einem Stabilitätsbereich von -30°C bis +70°C).
- 15 • Kurzkettige Alkohole sind ohne Fugazitätsprobleme in Mikroemulsionen verwendbar, da kontinuierliche Wasserdomänen zur Verfügung stehen.
- Diesel, Biodiesel, Benzin, Super, Kerosin und Heizöl sind als bikontinuierlicher Mikroemulsionstreibstoff herstellbar.
- 20 • Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt vollständiger als bei konventionellen Kraftstoff/Wasser-Mischungen.
- 25 • Die Mikroemulsionstreibstoffe können vorgemischt werden und damit in konventionellen Tanks gelagert werden.
- Mikroemulsionstreibstoffe können leicht kurz vor der Verbrennung gemischt werden.

Patentansprüche

1 Mikroemulsion, bestehend mindestens aus einer wässrigen
Komponente, einer amphiphilen Komponente und einer
5 hydrophoben Komponente, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- o die Mikroemulsion gleichzeitig eine
kontinuierliche wässrige Komponente und eine
kontinuierliche hydrophobe Komponente enthält
und somit bikontinuierlich ist

und

- o die hydrophobe Komponente einen oder mehrere
als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare
Stoffe enthält.

2 Mikroemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die hydrophobe Komponente mindestens einen
Kraftstoff auf Mineralölbasis enthält.

3 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf
Mineralölbasis um Ottokraftstoff handelt.

4 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf
Mineralölbasis um Dieselkraftstoff handelt.

5 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf
Mineralölbasis um Schwerölkraftstoff handelt.

6 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf
Mineralölbasis um Kerosinkraftstoff handelt.

7 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf Mineralölbasis um Petroleumkraftstoff handelt.

5 8 Mikroemulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Kraftstoffe auf Mineralölbasis um Heizöl handelt.

10 9 Mikroemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Komponente mindestens einen auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten basierenden Kraft-, Heiz- oder Brennstoff enthält.

15 10 Mikroemulsion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten beruhenden Kraft-, Heiz- oder Brennstoffe um Rapsölmethylester (RME) handelt.

20 11 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion elektrisch leitfähig ist.

25 12 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Komponente Wasser enthält.

30 13 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion zusätzliche, in mindestens einer der nicht-amphiphilen Komponenten lösliche Additive enthält.

14 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

die amphiphile Komponente mindestens ein ionisches Tensid enthält.

5 15 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Komponente mindestens ein nicht-ionisches Tensid enthält.

10 16 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Komponente mindestens ein amphoterer Tensid enthält.

15 17 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Komponente mindestens ein Cotensid enthält.

20 18 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Komponente mindestens ein Zuckertensid enthält.

25 19 Mikroemulsion nach einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphile Komponente mindestens einen Alkohol enthält.

30 20 Verwendung der Mikroemulsion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen einschließlich Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren.

35 21 Verwendung der Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 19 als Kraftstoff in Schubtriebwerken

einschließlich Strahltriebwerken,
Turbinenstrahltriebwerken und Raketentriebwerken.

- 5 22 Verwendung der Mikroemulsion nach einem oder mehreren
der Ansprüche 1 - 19 als Brennstoff in Feuerungsanlagen
einschließlich Heizungsanlagen und
Dampferzeugungsanlagen.

Zeichnungen

5

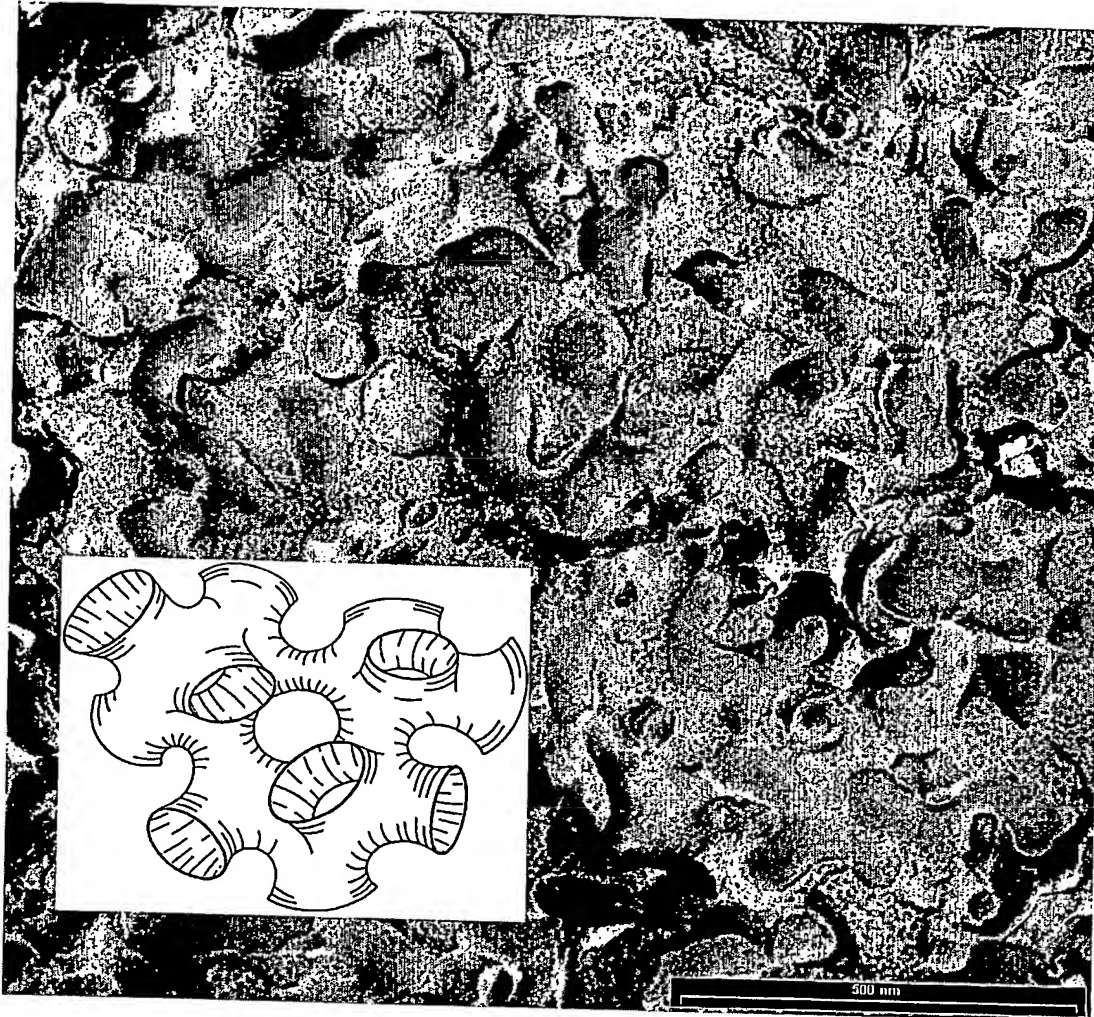
Figur

10

15

20

25



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft bikontinuierliche Mikroemulsionen und die Verwendung dieser Mikroemulsionen als Kraft-, Brenn- oder Heizstoff. Mit den Kraftstoffen lässt sich die Effizienz von 5 Verbrennungskraftanlagen und Feuerungsanlagen aller Art erhöhen und gleichzeitig der mit der Verbrennung verbundenene Schadstoffausstoß minimieren.